



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

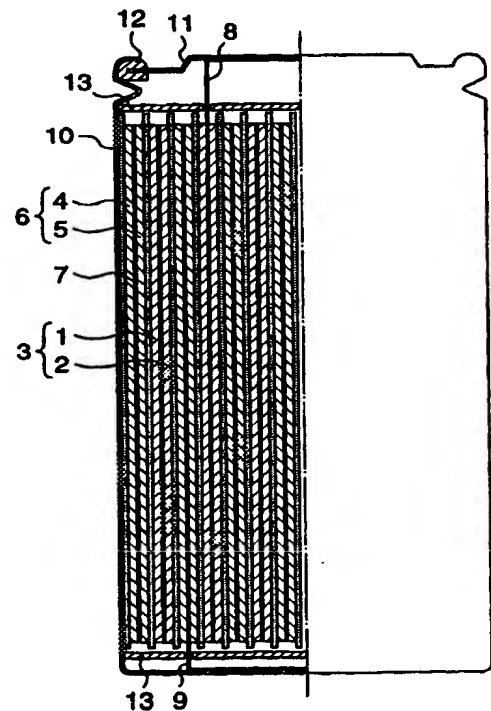
(51) 国際特許分類6 H01M 4/66, 4/70, 4/02, 4/58, 10/40		A1	(11) 国際公開番号 WO99/56332
			(43) 国際公開日 1999年11月4日 (04.11.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02145		(74) 代理人 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1999年4月22日 (22.04.99)			
(30) 優先権データ 特願平10/114597 1998年4月24日 (24.04.98) JP		(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)(JP/JP) 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開；補正書受領の際には再公開される。	
(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 金田潤也(KANEDA, Junya)(JP/JP) 近藤保夫(KONDO, Yasuo)(JP/JP) 板橋武之(ITABASHI, Takeyuki)(JP/JP) 武内藩士(TAKEUTI, Seiji)(JP/JP) 村中 廉(MURANAKA, Yasushi)(JP/JP) 稲垣正寿(INAGAKI, Masahisa)(JP/JP) 青野泰久(AONO, Yasuhisa)(JP/JP) 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki, (JP)			

(54)Title: LITHIUM SECONDARY CELL

(54)発明の名称 リチウム二次電池

(57) Abstract

A lithium secondary cell produced by a method comprising forming copper oxide whiskers on the surface of a copper thin sheet on which negative plate active material is stuck, reducing the whole or part of the copper oxide chemically or electrically, and if necessary plating the copper sheet with nickel so as to form acicular projections on the surface. The lithium secondary cell is immune from the disadvantage that conventional lithium secondary cells deteriorate because of the properties of the copper negative plate collector. Further the lithium secondary cell is excellent in charging/discharging cycle characteristics.



(57)要約

リチウム二次電池の銅製負極集電体の性状に起因する劣化原因を改善すべく、負極活物質を接着する銅薄板表面にひげ状の銅酸化物を形成し、次いで化学的或いは電気的に処理して上記銅酸化物の全部若しくは一部を還元する工程と、或いは必要に応じさらにニッケルめっきを施す工程により、その表面に針状の突起を有するように製造されたりチウム二次電池は上記欠点を克服し、充放電サイクル特性に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## リチウム二次電池

## 5 技術分野

本発明は、新規なリチウム非水系電解液二次電池とその製造法、及び新規な複合部材に関する。

## 背景技術

電子機器の分野では、機器を携帯使用する要望の高まりと共に、機器の小型軽量化が進んでいる。このため、高エネルギー密度を有する電池、特に二次電池の開発が要求されている。この要求を満たす二次電池の候補としてリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、ニッケルカドニウム電池、鉛電池、ニッケル水素電池に比べ、高電圧、高エネルギー密度を有し、しかも軽量である。

リチウム二次電池の正極活物質としてリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、あるいはこれらの複合酸化物が使用され、負極活物質として黒鉛や非晶質炭素等の炭素材料が使用されている。これら正負極活物質から電流を取り出し、それを電池端子へ導くための集電体として、金属箔が用いられている。特に、銅箔は、リチウムと化合物を形成せず、電気伝導性が良好で、低コストという特徴をもち、負極集電体として用いられている。銅箔には、圧延加工により製造される圧延箔と電解析出により製造される電解箔がある。

圧延箔は、高強度であるが、表面が平滑であるために活物質との接着強度が弱いという欠点をもつ。このため、充放電サイクルを重ねると活物質が圧延箔との接着界面で剥離し、充放電容量の低下、サイクルの短寿命化につながる。また、電解箔は表面がある程度粗化されているために、活物質との接着状態は良好であるが、強度が弱く、充放電に伴い割れ等の不具合を生じ、充放電容量の低下、サイクル寿命劣化等の原因となる。

従来、負極集電体上に負極活物質を塗布する際には、樹脂を介在させることによりその接着性を保持している。特開平 8-213050 号は、表面が平滑でな

く、適度の表面粗さを有する電解金属箔、特に上記表面状態の電解銅箔を負極集電体に用いることにより、そのアンカー効果によって活物質層との接着強度を高め、負極活物質の負極集電体からの脱落を防止している。しかし、電解銅箔である限り、充放電に伴い集電体自体の不具合が発生する恐れがある。

- 5     また、プリント基板に用いられる銅表面を粗面化する方法に特公平2-17953号公報及び特公平7-116640号公報があるが、リチウム二次電池及びその粗面化の特定の方法は開示されていない。

#### 発明の開示

- 10     本発明の目的は、充放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池とその製造法を提供することにある。

本発明の他の目的は、金属板表面への密着性の高い無機粉末と樹脂との混合物皮膜を有する複合部材を提供することにある。

- 15     本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、

(A) 前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であること、および／または

- 20     (B) 放電電流400mA、上限電圧4.2V、下限電圧2.5Vで5サイクルの充放電を行った後の放電容量を100%としたとき、前記充放電を200サイクル行った後の放電容量が前記100%に対して85%以上であること、および／または

- 25     (C) 前記負極及び正極の少なくとも1つの集電体は前記負極活物質又は正極活物質が形成される表面に前記負極又は正極を構成する金属からなる棒状の金属の層が形成されていること、および／または

(D) 前記負極活物質は鱗片状黒鉛又は塊状非晶質炭素粉と金属粉とを有すること、および／または

(E) 前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体は冷間圧延されたままの金属薄板からなることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

本発明はまた、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法であって、

- 5 (A) 前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面に各々の前記活物質を形成する前に、前記集電体表面にひげ状の酸化物からなる酸化層を形成後、該酸化層を還元する処理を含むこと、および／または

- (B) 前記負極又は正極の少なくとも一方の金属薄板からなる集電体を冷間圧延によって所望の厚さに加工した後、該加工した表面を粗面化してその表面に前記活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造法を提供する。

本発明は更に、金属板表面に無機粉末と樹脂との混合物からなる薄層が形成されている複合部材であって、前記金属板表面の前記薄層が形成されている面に前記金属板の金属からなる棒状の金属層が形成されていることを特徴とする複合部材を提供する。

## 15 図面の簡単な説明

図1は実質表面積／見かけ表面積と酸化処理時間との関係を示すグラフである。

図2は剥離した粒子の割合と実質表面積／見かけ表面積との関係を示すグラフである。

- 20 図3は剥離した粒子の割合と実質表面積／見かけ表面積との関係を示すグラフである。

図4は剥離した粒子の割合と実質表面積／見かけ表面積との関係を示すグラフである。

図5は本発明のリチウム二次電池の部分断面図である。

- 25 図6は本発明のリチウム二次電池の正極、負極及びセパレータの組立を示す斜視図である。

図7は容量維持率と実質表面積／見かけ表面積との関係を示すグラフである。

図8は本発明のコイン型リチウム二次電池の断面図である。

図9は本発明の角型リチウム二次電池の断面図である。

図10は本発明の組電池の斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のリチウム二次電池は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液またはポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であることを特徴とする。

本発明のリチウム二次電池はまた、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、放電電流400mA、上限電圧4.2V、下限電圧2.5Vで5サイクルの充放電を行った後の放電容量を100%としたとき、前記充放電を200サイクル行った後の放電容量が前記100%に対して85%以上であることを特徴とする。

本発明のリチウム二次電池はさらに、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解液とを有するリチウム二次電池であって、前記負極及び正極の少なくとも1つの集電体は前記負極活物質又は正極活物質が形成される表面に前記負極又は正極を構成する金属からなる棒状の金属の層が形成されていることを特徴とする。

本発明のリチウム二次電池はさらにまた、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、前記負極活物質は鱗片状黒鉛又は塊状非晶質炭素粉と金属粉とを有することを特徴とする。

本発明のリチウム二次電池はまた、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液

又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体は冷間圧延されたままの金属薄板からなることを特徴とする。

- 5 本発明のリチウム二次電池はさらに、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体はその表面に該集電体のベース金属より硬さの大きい金属層を有するものが好ましい。

本発明のリチウム二次電池はさらにまた、前記負極活物質及び正極活物質の少なくとも一方は黒鉛を有し、該黒鉛は菱面体結晶が20重量%以下及び六方晶結晶が80重量%以上であるのが好ましい。

- 10 本発明に係るリチウム二次電池は前述の各発明の要件が7つあるが、これらを2つ以上任意に7つまで各々組合せた要件を有するものが好ましい。

- 15 本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面に各々の前記活物質を形成する前に、前記集電体表面にひげ状の酸化物からなる酸化層を形成後、該酸化層を還元する処理の工程を含むことを特徴とする。

- 20 本発明の製造法においては、前記還元する処理を施した後、該還元されたその表面に前記活物質を形成させる前に前記集電体の金属より硬い金属の皮膜を形成する工程を含むことが好ましい。

- 25 本発明は、金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の金属薄板からなる集電体を冷間圧延によって所望の厚さに加工した後、該加工した表面を粗面化してその表面に前記活物質を形成する工程を含むことを特徴とする。

本発明の製造法は前述の3つの要件があるが、これらを2つ又は3つ組合せる

ことがより好ましい。

本発明は、金属板表面に無機粉末と樹脂との混合物からなる薄層が形成されている複合部材において、前記金属板表面の前記薄層が形成されている面に前記金属板の金属からなる棒状の金属の層が形成されていることを特徴とする。

- 5     ここに「棒状の金属の層」とは棒状あるいはひげ状もしくはウイスキー状の金属が金属板表面に密集して存在する層のことを意味し、前記金属板と無機粉末—樹脂混合物薄層との間に存在する。棒状の金属は直径が5—50 nm、長さが50—1000 nmであるものが好ましい。

- 10     本発明の複合部材の製造法は前述の集電体と同じ製造法によって得ることができる。

銅製負極集電体性状に起因する電池特性の劣化は、負極集電体と負極活物質の接着性の低下によるもので、この接着性を向上させることにより電池特性の改善も図れると考え、本発明に至った。更に、本発明は正極集電体においても同様な表面を有するものとすることができる。

- 15     正極、負極活物質は、一般に粒径100  $\mu$ m以下の粒子が好ましく、集電体材料であるアルミ又は銅と粒子の接着性を向上させることにより、上記目的は達成できる。

- 20     金属と粒子を接着する際には、粒子を接着する金属表面が少なくとも、予め、その表面に酸化物を形成する工程と、化学的或いは電氣的に処理して上記酸化物の全部若しくは一部を還元する工程と、或いはさらにニッケルめっきを施す工程により、処理されていることが有効である。このような処理を施した銅表面は、  
25     処理前に比べると粗化状態にある。また、ニッケルめっきを施さずに処理を施した銅は銅の金属光沢を呈さず、表面が粗化されていることによる光散乱によってこげ茶及至は黒の色相とある。表面粗化処理を施した銅に粒子を接着する方法として、粒子と樹脂を混合した混合物を表面粗化銅に塗布し、圧接加熱する方法がある。また、樹脂を溶解させた溶媒と粒子を混練したスリラーを塗布し、圧接加熱する方法がある。この場合、圧接と加熱は、前後して別々に行う場合と同時に  
30     行う場合があるが、いずれにおいても本発明は効果を発揮する。

上記表面処理により粗化されている金属は、粒子との接着性を向上させること



ができるが、特に見かけ表面積に対する実質表面積の比が2以上であることが好ましい。ここに「見かけ表面積」とは、形状から単純に計算して得られる表面積をいう。例えば、厚さ20  $\mu\text{m}$ 、広さ100 mm四方の金属箔の場合、見かけ表面積は2表面で、20,000  $\text{mm}^2$ である。見かけ表面積がS ( $\text{mm}^2$ )である

- 5 金属箔の両面に、上記の処理を施した粗化金属箔も、見かけ表面積はS

( $\text{mm}^2$ )である。粗化金属箔の重さをM (g)とする。また、BET法により測定した粗化金属箔の比表面積を $\rho$  ( $\text{mm}^2/\text{g}$ )とする。このとき、比表面積から求められる実質表面積は $\rho \times M$  ( $\text{mm}^2$ )である。従って、実質表面積／見かけ表面積の値は、 $(\rho \times M) / S$ である。

- 10 本発明における実質表面積は見かけ表面積に対して2以上、3以上がより好ましく、安定した特性を得るには4以上が好ましい。上限は30が好ましく、より好ましくは20以下、特に15以下とするのが好ましい。集電体の金属箔の厚さは5～30  $\mu\text{m}$ が好ましく、8～20  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

- 15 集電体としての金属箔として正極にはアルミ、負極には銅が用いられ、本発明の粗面化における金属箔には圧延されたままのもの、例えば冷間圧延されたままのもの、を所望の厚さに加工した後、該加工した表面を粗面化してその表面の強度の高い形で正極、負極活物質を塗布して加圧成形して形成させるのが好ましい。圧延後焼鈍してもよいが、加圧成形との方法との関係で焼鈍温度との調整を図ってその表面の硬さを調整することが好ましい。

- 20 集電体の表面が、少なくとも、予め金属表面に例えばひげ状の酸化物からなる酸化層を形成する工程と、化学的或いは電気的に処理して上記酸化物層の全部若しくは一部を還元する工程と、或いは必要に応じさらに好ましくは集電体のベース金属より硬さの大きい金属、例えばニッケルをめっきにより施す工程より、処理されている金属箔を正極又は負極集電体として用い、正極又は負極活物質との
- 25 接着性を向上させた非水系電解液二次電池では、充放電に伴う正極又は負極活物質の脱落や剥離が生じ難く、充放電サイクル特性が良好である。

集電体のベース金属の表面を強化するために、ベース金属より硬い金属の金属層を有するようにすることが好ましく、特に、金属箔表面を粗面化した後、コバルト、ニッケル等をめっきにより、その金属の皮膜を形成することが好ましい。

この金属皮膜は正極、負極活物質の形成に際して加圧成形される際の平坦化を防止して密着性を高めること、更にアルミ、銅表面に対しては耐食性を高める点で好ましいものである。その厚さは0.01～1 μmが好ましい。

- 5 負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵、放出させることが可能な粒子であれば良く、黒鉛類、非晶質炭素類、熱分解炭素類、コークス類、炭素繊維、金属リチウム、リチウム合金（Li-Al、Li-Pb、等）、無機化合物（炭化物、酸化物、窒化物、ホウ化物、ハロゲン化物、金属間化合物等）、アルミや錫等の金属粒子化合物が使用可能である。

- 10 これらの金属以外の物質は平均粒径5～30 μmが好ましく、特に10～20 μmが好ましい。小さい粒子は特性を損うので、最小粒子として5 μm以上が好ましく、最大粒子として50 μm以下が好ましい。金属粉末は膜の導電性を高めるのに有効であり、平均粒径0.1～100 μm、更に1～50 μmがより好ましい。黒鉛としては菱面体結晶を20重量%以下有することが好ましく、特に5～15重量%が好ましく、六方晶結晶が80重量%以上であるのが好ましい。

- 15 正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物（ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ）、リチウムニッケル酸化物（ $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ）、リチウムマンガン酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ）、およびリチウムニッケルコバルト酸化物

- 20  $(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2)$  等の複合酸化物が使用できる。ここで、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。つまり、これらは化学量論組成でもよいが、化学量論組成からわずかにずれた酸化物であってもよい。これらの物質は平均粒径3～40 μmが好ましく、負極活物質と同様の金属以外の粒径と同様にすることが好ましい。

セパレータは、電解液のイオン導電性が低抵抗であり、電解液との反応性がなく、溶液保持性に優れるシート状のものあるいはポリマー電解質が用いられる。

- 25 シート状セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフロン等の多孔質膜やガラス繊維と上記高分子からなる不織布を用いることが出来る。特に、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオレフィン製の多孔質膜が好ましい。ポリマー電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデ

- ン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリックスとして前記電解質をポリマーマトリックス中に溶解した複合体、あるいはさらに溶媒を含有するゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化したポリマー電解質、高分子重合体に前記電解液を含有させたゲル状ポリマー電解質が用いられる。

- 電解液としては、リチウム塩を電解質として溶解させた有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば、ブチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、メチルカーボネイト、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、γ-ブチラクトン、γ-バレロラクトン、ジプロピルカーボネイト、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、酢酸メチル、ギ酸メチル等の有機溶媒あるいはこれらの2種以上の混合溶媒が用いられる。
- 15 電解質としては、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ )、六フッ化砒素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_2\text{SO}_3$ ) 等のリチウム塩が用いられる。特に、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、
- 20 ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ) が好ましい。有機溶媒に対する電解質の溶媒量は、0.5～2モル/リットルが好ましい。

- 前述の負極及び正極活物質として使用される導電材として、鱗片状黒鉛、塊状
- 25 非晶質炭素、塊状黒鉛が好ましく、平均粒径として10～30  $\mu\text{m}$ 以下、比表面積で2～300  $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、15～280  $\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましく、また直径5～10  $\mu\text{m}$ 、長さ10～30  $\mu\text{m}$ の炭素短繊維を用いるのが好ましい。負極活物質が鱗片状黒鉛又は塊状非晶質炭素粉の場合は、金属粉を30重量%以下、好ましくは15重量%以下含んでいてもよい。しかし、金属粉を含む場合は炭素

粉との混合物の状態が好ましい。但し、金属あるいは無機化合物と炭素が複合化された粉末を用いる場合はその限りではなく、この場合の金属あるいは無機化合物相の割合は40重量%以下が好ましく、5〜30重量%がより好ましい。

また負極及び正極活物質、導電材及び集電体は結着材により連結され、集電体  
5 表面に結合される。結着材としてはポリ弗化ビニリデン（PVDF）、エチレン  
-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（P  
TFE）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、  
クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス等の樹脂を用いることができる。ま  
た、活物質、導電材、結着材を合わせた合剤のうち、結着材は2～20重量%で  
10 あることが好ましく、特に、正極の結着材は2～10重量%、負極の結着材は5  
～15重量%であることがより好ましい。

本発明を適用した非水系電解液二次電池は、負極集電体表面が適度に粗化されており、平滑な表面の負極集電体に比べるとアンカー効果が大きく、負極活物質と樹脂を含む負極合剤との接着強度を向上させることが出来る。これにより、充放電時の負極活物質の膨張、収縮に伴う負極合剤の剥離や脱落を防止することができ、非水系電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

本発明のリチウム二次電池は、各種携帯電子機器に有効に用いられる。

以下、本発明を適用した銅と粒子の接着性および非水系電解液二次電池について、図表を参照し説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されない。

## 实施例 1

厚さ0.1 mm、大きさ100 mm四方のタフピッチ銅の冷間圧延のままの銅板を用いた。以下の工程により、上記銅板の表面処理を実施した。

まず、上記銅板を

25	C 4 0 0 0	5 0 g / l
	液温	5 5 °C

で脱脂処理し、次いで水洗いした。次に、

二硫酸アンモニウム [  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ] 200 g/l

硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 5 ml / l

液温

30℃

で処理を施した後、水洗いした。次に、

硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

3 ml / l

で酸洗し、次いで水洗いした。次に、

5 塩素酸ナトリウム ( $\text{NaClO}_3$ )

109 g / l

リン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

30 g / l

カ性ソーダ ( $\text{NaOH}$ )

15 g / l

液温

75℃

で酸化処理を施し、銅板表面に銅酸化物を形成させた。水洗の後、

10 ジメチルアミンボラン [ $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ ]

6 g / l

カ性ソーダ ( $\text{NaOH}$ )

5 g / l

液温

45℃

で還元処理を施した。この後、純水で洗浄し、熱風で乾燥させた。これらの処理は、それぞれ所定の時間、攪拌されている溶液に浸漬することにより行った。

15 C4000は圧延後の銅板表面の汚れを除去するもので、pH11～13になるようにNaOHが添加され、更に界面活性剤が添加されたものである。二硫酸アンモニウムは銅表面を溶解し、硫酸は銅酸化物を溶解するものである。

表面処理状態は、酸化処理の時間、温度、溶液濃度で制御することが出来るが、ここでは種々の処理時間の銅板を作製した。その処理時間は、60、120、3

20 00secとした。処理後の銅板表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、上記酸化処理時間が長くなるに従い、表面が粗くなる傾向が確認された。また、Krガスを用いたBET法により比表面積を測定し、実質表面積を求めた。銅板の見かけの表面積に対する実質表面の比を表1に示す。ここで、Run No. 1は比較例で、上記の一連の処理を施さない圧延のままの銅板である。

25

表 1

RunNo.	酸化処理時間 (sec)	実質表面積／見かけ表面積
1	0	0.7
2	60	3.3
3	120	6.5
4	300	12.4

表 1 より、酸化処理時間が長くなるに伴い、銅板の表面粗化が進行する。比較例 1 で、実質表面／見かけ表面積が 1 以下になっているのは、本例で用いた BET 法による比表面積測定誤差による。したがって、それぞれのサンプルの実質表面積／見かけ表面積の値には、いずれもこの程度の誤差が含まれている。

- 5      図 1 は（実質表面積／見かけ表面積）比と酸化処理時間との関係を示すグラフである。図に示す様に実質表面積は酸化時間の増加によってほぼ直線的に増加し、約 1 分で実質表面積比は 3 以上となるとともに、200 秒以上ではややゆるやかに増加する傾向を示している。

- 10      本実施例で 300 秒の酸化処理したままの表面を電子顕微鏡で観察した結果、直径 1 ～ 30 nm、長さ 50 ～ 200 nm のひげ状の酸化物が形成されていた。また、その後の還元処理によってその表面に直径 5 ～ 20 nm の棒状の皮膜がその表面に互いにややからみ合って長さ 100 ～ 500 nm のものが立って形成されていた。特に、処理時間によってその径と長さ変わるものである。

- 15      次に、銅板と粒子の接着性について記述する。粒子として、平均粒径が約 25  $\mu\text{m}$  の鱗片状黒鉛、平均粒径約 15  $\mu\text{m}$  の塊状非晶質炭素、および平均粒径 30  $\mu\text{m}$  のアルミ粉末を用いた。これらそれぞれの粒子と、ポリフッ化ビニリデンを溶解させた N-メチルピロリドン溶液とを混練し、スラリーとした。このスラリーを、表 1 に示す銅板に塗布した。このとき、スラリー中の各粒子とポリフッ化ビニリデンの配合は、重量比で粒子：ポリフッ化ビニリデン＝90：10 とした。
- 20      上記のスラリーを塗布した銅板は、大気中で乾燥させた後、膜の密度を高めるために 500 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で圧接し、更に 120℃ で真空乾燥した。上記手順で作製した粒子接着銅板は、粒子接着面積が 4 cm<sup>2</sup> となるように切断し、粒子接着部全面を覆うように市販の粘着テープを貼った。この粘着テープを剥す時に剥離する粒子の割合により、銅板と粒子の接着性を評価した。その結果を表 2
- 25      に示す。

表 2

Run No.	粘着テープを剥した時に剥離した粒子の割合 (重量%)		
	鱗片状黒鉛	塊状非晶質炭素	アルミ
1	7 5	9 9	9 9
2	2 8	3 5	1 3
3	3 4	1 7	1 5
4	3 4	1 9	1 3

- 表 2 では、粘着テープを剥した時に剥離する粒子の割合が小さい程、銅板と粒子の接着性が良好である。これにより、圧延のままの銅板に比べ、酸化および還元工程により表面粗化处理を施した銅板は、粒子との接着性が良好であった。また、粒子の種類や粒径により接着性に差異があるものの、表面粗化した銅板では、圧延のままの銅板に比べ、粒子との接着性が向上した。

- 図 2 は剥離した粒子の割合と (実質表面積 / 見かけ表面積) 比との関係を示すグラフである。図に示す様に鱗片状黒鉛と A 1 粉は実質表面積比が 2 以上ではほぼ剥離率が飽和して、前者が 3 5 % 以下、後者が 1 5 % 以下と小さくなる。また、非晶質炭素は実質表面積が 4 以上で剥離率が 2 5 % 以下となることがわかる。

#### 実施例 2

- 次に、ニッケルめっきまで実施した銅箔の処理方法および接着性評価結果について述べる。実施例 1 と同様に、銅として厚さ 0. 1 mm、大きさ 1 0 0 mm 四方のタフピッチ銅の冷間圧延のままの板を用いた。以下の工程により、上記銅板の表面処理を実施した。

まず、上記銅板を

C 4 0 0 0      5 0 g / l

液温      5 5 °C

- 20      で脱脂処理し、次いで水洗した。次に、

H C l      5 m l / l

で酸洗し、次いで

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>      2 0 0 g / l

H<sub>2</sub>S O<sub>4</sub>      5 m l / l

25

液温      3 0 °C

で処理を施した後、水洗した。次に、

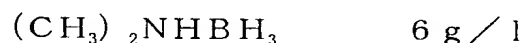


で酸洗し、次いで水洗した。この後、60℃の温水で湯洗し、引き続き



液温  $75^\circ\text{C}$

で酸化処理を施し、銅板表面に銅酸化物を形成させた。水洗の後、



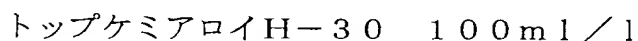
液温  $45^\circ\text{C}$

で還元処理を施した。この後、水洗し、次いで、



液温  $45^\circ\text{C}$

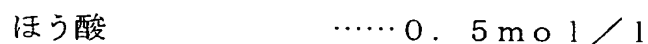
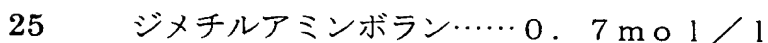
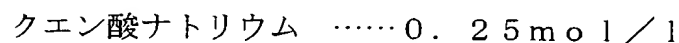
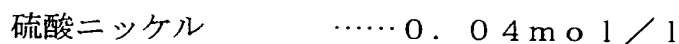
15 に浸漬後、



液温  $50^\circ\text{C}$

に浸漬させた。この後、純水で洗浄し、熱風で乾燥させた。種々の表面処理状態の銅板を得るために、本例においても、種々の酸化処理時間の銅板を作製した。

20 その処理時間は、実施例1と同様に20, 120, 300 secとした。また、ニッケルめっきは、無電解Ni-Bめっき液を用いて行った。Niめっき浴は次の通りである。



pH = 9.15

液温  $\cdots \cdots 50^\circ\text{C}$

本実施例における無電解めっきでは、電気めっきにくらべ硬さの高いものが得



- られるので好ましい。めっき時間が長くなると、粗化表面へニッケル粒子が堆積し、粗化状態が失われるので、ニッケルめっき時間は120 secとした。処理後の銅板表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、実施例1と同様に上記酸化処理時間が長くなるに従い、表面が粗くなる傾向が確認された。また、ニッケルめ
- 5      っきにより粗化状態が失われているような様子は観察されなかった。さらに、比表面積を測定し、実質表面積／見かけ表面積を求め、表3に示す。

表3に示す様に実質表面積比は処理時間とともに直線的に増加し、約1分の処理で3以上の実質表面比が得られることが分る。また、表面を電子顕微鏡で観察した結果は実施例1と同様であった。

10

表 3

Run No.	酸化処理時間 (sec)	実質表面積／見かけ表面積
5	20	1.2
6	120	6.8
7	240	14.1

次に、上記のニッケルめっき銅板と粒子の接着性を評価した。評価方法は、実施例1と同一の方法による。その結果を表4に示す。

表 4

Run No. 1	粘着テープを剥した時に剥離した粒子の割合 (重量%)		
	鱗片状黒鉛	塊状非晶質炭素	アルミ
5	69	73	77
6	21	13	12
7	17	10	12

15

ここでも、表面粗化が進行するに従い、粒子との接着性が良好となった。また、ニッケルめっきを施すことで、粒子との接着性が僅かに向上した。

- 図3は剥離した粒子の割合と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を示すグラフである。図に示す様に、実質表面積比が2以上で鱗片状黒鉛が25%以下、
- 20      非晶質炭素及びA1粉が15%以下と非常に少ない剥離であった。

### 実施例 3

厚さ35  $\mu$ mの電解液箔に、先の実施例のRun No. 2, 4, 6および7と同一の処理条件で表面粗化処理を施したサンプルについて、走査型電子顕微鏡

による表面性状観察およびB E T法による比表面積測定を実施した。走査型電子顕微鏡による観察結果は、実施例1および実施例2で示した圧延銅板の表面状態と同様であった。また、比表面積より求めた実質表面積／見かけ表面積の値を表5に示す。本実施例においても実質表面積比は図1に示す線図とほぼ同様に酸化

5 処理時間とともに増加するものであった。電解銅箔はその堆積方向に延びた直径0.5～2μmの柱状晶によって形成されている。

表5

Run No.	酸化処理時間とニッケルめっきの有無	実質表面積／見かけ表面積
8	表面粗化処理なし	2.6
9	60 sec, ニッケルめっき無し	3.5
10	300 sec, ニッケルめっき無し	13.1
11	120 sec, ニッケルめっき有り	7.0
12	240 sec, ニッケルめっき有り	13.0

電解銅箔にも、実施例1および実施例2と同様に、表面粗化処理あるいは表面

10 粗化処理にニッケルめっき処理を施すことができ、実質表面積／見かけ表面積も厚さ0.1mmの銅板と同程度の値であった。なお、比較例のRun No. 8は、表面粗化処理を施していない電解銅箔のそのものである。表面の状態は実施例1と同様であった。

次に、上記サンプルと粒子の接着性を評価した。評価方法は、実施例1と同一

15 の方法による。その結果を表6に示す。

図4は剥離した粒子の割合と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を示すグラフである。図に示す様に剥離率は実質表面積比で2以上とすることにより鱗片状黒鉛及び非晶質炭素が35%以下、A1粉が25%以下と著しく低いものであった。

20

表6

Run No.	粘着テープを剥した時に剥離した粒子の割合（重量%）		
	鱗片状黒鉛	塊状非晶質炭素	アルミ
8	36	35	25
9	29	35	18
10	31	19	12
11	25	19	15
12	25	17	13

ここでも、表面粗化が進行するに従い、粒子との接着性が良好となった。ただし、電解銅箔の粒子との接着性が、圧延銅板よりも良好であった。

#### 実施例 4

- 以下に、本発明の銅と粒子を接着する方法を適用し電極を作製したリチウム非水系電解液二次電池について説明する。

- 本実施例で作製した非水系電解液二次電池の一部断面図を図 5 に示す。電極体は、正極集電体 1 に正極合剤 2 を塗布して成る正極 3、負極集電体 4 に負極合剤 5 を塗布して成る負極 6、およびセパレータ 7 で構成され、正極 3、セパレータ 7、負極 6、セパレータ 7 の順に積層し、図 6 に示す様にこれを捲回して成る。
- 10 電極体の正極 3、負極 6 にはそれぞれ正極リード 8、負極リード 9 が接続されている。この電極体は、電池缶 10 に収納され、電池缶 10 と負極リード 9、および電池蓋 11 と正極リードがそれぞれ接続されている。電池蓋 11 は、絶縁性のガスケット 12 を介して電池缶 10 に固定し、電極体と電池缶 10 内を密封している。また、電極体と電池缶 10 あるいは電池蓋 11 との接触を防止するために、
- 15 絶縁板 13 も設けている。また、電極体が収納された電池缶 10 内に、体積比でエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝1：2 の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を  $1\text{ mol/l}$  溶解させた電解液を注入した。作製した非水系電解液二次電池の外形は、直径 18 mm、高さ 65 mm である。電池缶 10 と電池蓋 11 は SUS 304、SUS 316、耐食性コーティングを施した
- 20 軟銅等が用いられる。

- 正極活物質にリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用い、正極集電体に厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミ箔を用いた。リチウムコバルト酸化物、人造黒鉛、およびポリフッ化ビニリデンを溶解させた N-メチルピロリドン溶液を混練したスラリーを、アルミ箔の両面に片面  $90\text{ }\mu\text{m}$  の厚さとなるように塗布し、乾燥、プレス、
- 25 切断して正極を作製した。正極合剤 1 の配合比は、リチウムコバルト酸化物：人造黒鉛：ポリフッ化ビニリデン＝87：9：4 とした。

負極活物質として鱗片状黒鉛を用い、集電体として厚さ  $18\text{ }\mu\text{m}$  の圧延銅箔を用いた。ポリフッ化ビニリデンを溶解させた N-メチルピロリドン溶液と鱗片状黒鉛を混練したスラリーを、圧延銅箔の両面に片面  $50\text{ }\mu\text{m}$  の厚さとなるように

塗布し、乾燥、プレス、切断して負極6とした。負極合剤5の配合比は、鱗片状黒鉛：ポリフッ化ビニリデン＝94：6とした。

- 正極集電体；アルミ箔、正極活物質；リチウムコバルト酸化物、負極集電体；  
 圧延銅箔、負極活物質；鱗片状黒鉛、の組み合わせで作製した上記の非水系電解  
 5 液二次電池を比較例のRun No. 13とする。

厚さ20 $\mu$ mの圧延のままの銅箔を実施例1のRun No. 4と同様の条件  
 で表面処理を施した表面粗化圧延銅箔を用いて、比較例のRun No. 13と  
 同様の工程および構成で非水系電解液二次電池を作製した。これをRun No.  
 14とする。

- 10 厚さ20 $\mu$ mの圧延銅箔を実施例2のRun No. 7と同様の条件で表面処  
 理した銅箔を用いて、比較例のRun No. 13と同様の工程および構成で作  
 製した非水系電解液二次電池をRun No. 15とする。各々の実質表面積／  
 見かけ表面積はRun No. 13が0.7、Run No. 14が12.4、  
 Run No. 15が14.1である。
- 15 以上の実施例のRun No. 14、15および比較例のRun No. 13  
 の非水系電解液二次電池を、充放電電流；400mA、上限電圧；4.2V、下  
 限電圧；2.5Vの条件で充放電試験に供した。充放電試験の5サイクル目の放  
 電容量を100%とした時に、200サイクル目で維持している放電容量の割合  
 を容量維持率として求めた。また、さらに300サイクルまで充放電を継続し、  
 20 放電状態で充放電を停止した非水系電解液二次電池を解体し、負極の状態を観察  
 した。これらの結果を表7に示す。

表7

Run No.	容量維持率 (%)	負極表面状態
13	73	不良
14	92	良
15	93	良

- 表7より、表面粗化处理、あるいはさらにニッケルめっきを施した圧延銅箔を  
 25 負極集電体に用いた非水系電解液二次電池は、処理を施していない圧延銅箔を用  
 いたものに比べ、容量維持率が高かった。また、本実施例では、解体後の負極状

態は、比較例の Run No. 13 で観察された負極合剤層の剥離や脱落は観察されず、良好であった。

図 7 は容量維持率と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を示すグラフである。図に示す様に、実質表面積比を 3 以下にすると容量維持率が 85 % 以下と  
5 急激に低下する。また、実質表面積を 3 以下にすることにより容量維持率が 85 % 以上の高い値を示す。

#### 実施例 5

図 5 に示した本発明のリチウム二次電池を同様に、以下のようにして作製した。  
正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$ 、導電剤としてアセチレンブラックを 7 wt %、  
10 結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を 5 wt % 添加して、これに N-メチルー 2-ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調整した。

同様に負極活物質として菱面体結晶 5 ~ 20 重量%の任意の含有量を有し、80 重量%以上が六方晶結晶を有する黒鉛粉末、結着剤として PVDF を 10 wt % 添加して、これに N-メチルー 2-ピロリドンを加え混合して負極合剤のスラ  
15 リーを調整した。黒鉛粉末は平均粒径が  $25 \mu\text{m}$  であり、菱面体結晶の量を 2850 °C で加熱時間を変えて調整したものである。

正極合剤を厚み  $25 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔の両面に塗布し、その後 120 °C で 1 時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを  $195 \mu\text{m}$  とした。単位面積当りの合剤塗布量は  $55 \text{ mg} / \text{cm}^2$  となり、  
20 幅 40 mm、長さ 285 mm の大きさに切り出して正極を作製した。但し、正極の両端の長さ 10 mm の部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブを超音波接合によって圧着している。

一方、負極合剤は実施例 1 及び 2 に示す酸化処理後還元処理した厚み  $10 \mu\text{m}$  の圧延のままの銅箔の両面に塗布し、その後 120 °C で 1 時間真空乾燥した。真  
25 空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを  $175 \mu\text{m}$  とした。単位面積当りの合剤塗布量は  $25 \text{ mg} / \text{cm}^2$  であり、幅 40 mm、長さ 290 mm の大きさに切り出して負極を作製した。正極と同様に、負極の両端の長さの 10 mm の部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

セパレータは、厚み $25\mu\text{m}$ 、幅 $44\text{mm}$ のポリプロピレン製の微孔膜を用いた。正極、セパレータ、負極、セパレータの順で重ね合わせ、これを図6に示す様に捲回して電極群とした。これを実施例5と同様に電池缶に挿入して、負極タブを缶底溶接し正極蓋をかしめるための絞り部を設けた。体積比が $1:1$ のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化酸リチウムを $1\text{mol/l}$ 溶解させた電解液を電池缶に注入した後、正極タブを正極蓋に溶接した後、正極蓋をかしめ付けて電池を作製した。

この電池を用いて、充放電電流 $300\text{mA}$ 、充放電終止電圧をそれぞれ $4.2\text{V}$ 、 $2.8\text{V}$ として充放電を繰り返した。また、充電電流を $300\text{mA}$ から $900\text{mA}$ の範囲で変化させ、急速充放電を行った。

充放電試験の結果は、 $300\text{mA}$ での充放電では初期容量 $762\text{mAh}$ 、 $100$ サイクル後の容量は $732\text{mAh}$ であった。一方、 $900\text{mA}$ での充放電では初期容量 $759\text{mAh}$ 、 $100$ サイクル後の容量は $731\text{mAh}$ であった。したがって、本発明の粗化处理した集電体を用いると、充放電速度を速くしても容量やサイクル寿命の大きな劣化は見られず、充放電特性の安定した電池を製造することが出来る。

#### 実施例6

図8は本発明に係るコイン型電池の断面図である。本実施例の正極及び負極に用いた集電体、正極合剤及び負極合剤は実施例4と同様に製造した。負極は直径 $14.5\text{mm}$ 、電極の厚さ $0.4\text{mm}$ のペレットにした。正極は、直径 $14.5\text{mm}$ 、電極の厚さを $0.9\text{mm}$ とした。図8に示すように、予め内底面に正極集電体が溶接によって取り付けられ、絶縁パッキンからなるガスケットが載置された正極缶に、正極を圧着した。次に、この下に微多孔性ポリプロピレンのセパレータを配置し、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとの $2:1:3$ の混合溶媒に $1\text{mol/l}$ の $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解液を含浸させる。一方、負極缶4の内面に、負極集電体を溶接し、この負極集電体に負極を圧着させる。次に前記セパレータに前記負極を重ね正極缶と負極缶をガスケットを介在させてかしめ、コイン型電池を作製する。

#### 実施例7

本実施例で使用した正極活物質は、平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  粉末である。この正極活物質と天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンの 1-メチルー 2-ピロドン溶液を添加し、十分に混練したものを正極スラリーとした。 $\text{LiCoO}_2$ 、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンの混合比は、重量比で 90 : 6 : 4 とした。ス

5 ラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる正極集電体の表面に塗布した。正極は、高さ 70 mm、幅 120 mm の短冊形状である。この正極を  $100^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥した。

負極は以下の方法で作製した。平均粒径  $5\text{ }\mu\text{m}$  の天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを、重量比 90 : 10 で混合し、有機溶媒として 1-メチルー 2-ピロ

10 ンを添加して、十分に混練して負極スラリーを調整した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の冷間圧延のままの銅箔からなり、実施例の Run No. 4 と同様の条件で表面処理を施した負極集電体の表面に塗布した。負極は、高さ 70 mm、幅 120 mm の短冊形状である。この負極を  $100^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥した。

15 図 9 は、本発明の角型リチウム二次電池の断面図である。電池の外寸法は、高さ 100 mm、幅 130 mm、奥行き 30 mm である。袋状に加工したセパレータ 33 の中に挿入した正極 31、負極 32 を交互に積層した電極群を、アルミニウム製電池缶 34 に挿入した。各電極の上部に溶接した正極リード 35 と負極リード 37 は、正極端子 38、負極端子 39 へそれぞれ接続した。正極端子 38 と

20 負極端子 39 は、ポロプロピレン製パッキン 40 を介して電池蓋 41 に挿入されている。外部ケーブルと電池の接続は、正極端子 38、負極端子 39 に取り付け

たナット 20 により接続可能である。電池蓋 41 には、電池内部の圧力が 4 ~ 7 気圧に達したときに、電池内部に蓄積したガスを開放するための安全弁、ならびに電解液注液口を設置した。安全弁はガス放出口 42、Oリング 43、封止ボルト 44 からなる。注液口は注入口 45、Oリング 46、封止ボルト 47 から構成

25 される。電池缶 34 と電池蓋 41 をレーザー溶接した後、注入口 45 より電解液を導入し、注入口 45 を封止ボルト 47 で密封して、リチウム二次電池を完成させた。使用した電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒 1 リットルに、1 モル相当の六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )

を含有する溶液である。

電池の電気化学的エネルギーは、正極端子 8 と負極端子 9 より外部へ取り出し、再充電により蓄えることが可能になっている。この電池の平均放電電圧は 3.7 V、定格容量は 27 Ah、100 Wh である。

- 5 上述の角型リチウム二次電池 21 の蓋 11 を上方に向け、高さ 100 mm、幅 130 mm の側面同士が対向するように一列に配置させて、図 10 に示した 8 直列接続の組電池を組み立てた。

- 本発明では、スペーサを用いることによる組電池の体積エネルギー密度減少率を 10 % 程度にとどめるために、スペーサの厚さは電池厚さの 10 % 未満に制限した。電池 21 の厚さは 30 mm であるので、厚さ 10 mm、幅 10 mm、長さ 100 mm のポリ 4 フッ化エチレン製スペーサ 22 を、電池 21 の高さ方向に沿って、各電池対向面の間に 2 本ずつ挿入した。組電池の側面と前後に取り付けたステンレス製金属板 23 とポリ 4 フッ化エチレン製固定部品 28 をボルト 29 で固定して、角型リチウム二次電池 21 を内側向きに圧力が加わるように締め付けた。
- 15 電池からの熱を外部へ素早く放散させるために、ステンレス製金属板 23 にリブ状の突起部を形成させた。それぞれの角型リチウム二次電池 21 の正極端子、負極端子は、全電池が直列接続になるように電流ケーブルで接続され、組電池の正極端子 24、負極端子 25 へ結線した。さらに、各電池 21 の正極端子、負極端子は、それぞれ正極電圧入力ケーブル、負極電圧入力ケーブルを介して制御回路基板 26 に接続され、組電池の充放電制御のために各電池 21 の電圧と電流を計測した。制御回路基板 26 はマイコンを装着しており、少なくとも 1 個の電池 21 の電圧と電流の一方が設定範囲からはずれた際に、組電池の充放電を停止する機能をもつ。本発明の制御回路基板は、ガラス繊維と 1 % のヘキサブロモベンゼンを添加したエポキシ樹脂からなるプリント基板、ポリ 4 フッ化エチレンで被覆した配線ケーブルを用いて、回路素子を接続しており、安全性を高めた難燃性
- 25 基板である。末端にある電池から 4 番目の電池の側面に熱電対 53 を取り付け、温度信号を制御回路基板 26 へ送り、電池温度が設定温度を超えたときに充放電を停止するようにした。本実施例では制御回路基板 26 を組電池の上部に設置したので、ガス放出口 42 から放出した電解液が、制御回路基板 26 へ付着しない



- ように、遮断板 27 を制御回路基板 26 と電池 21 の間に挿入した。本実施例の組電池の平均放電電圧は 29.6 V、定格容量 27 Ah、800 Wh である。本実施例の組電池を B1 と表記する。本発明の組電池に外装容器は不要であるため、角型リチウム二次電池 21 を外気で直接冷却することが可能となり、急速な充電時あるいは高負荷率の放電時での電池の温度上昇を低減できる。

以上の説明では、電極群が短冊電極を用いた積層式であったが、偏平で長円形状の捲回式であっても、本実施例と同様な組電池を構成することができる。

- 本発明によれば、金属板として特に銅薄板表面に粒子を接着する際に、銅薄板表面にひげ状に銅酸化物を形成し、次いで化学的或いは電氣的に上記銅酸化物を還元する工程と、或いはさらにニッケルめっきを施す工程により処理することにより、高い接着性が得られる。その結果、非水系電解液二次電池の負極集電体においては、充放電サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池が得られる。

#### 産業上の利用可能性

- 本発明のリチウム二次電池は、各種携帯電子機器に用いられ、特にノート型パソコン、ノート型ワープロ、パームトップ（ポケット）パソコン、携帯電話、PHS、携帯ファックス、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオカメラ、携帯テレビ、ポータブルCD、ポータブルMD、電動髭剃り機、電子手帳、トランシーバー、電動工具、ラジオ、テープレコーダ、デジタルカメラ、携帯コピー機、携帯ゲーム機、更に電気自動車、ハイブリッド自動車、自動販売機、電動カート、ロードレベリング用蓄電システム、家庭用蓄電器、分散型電力貯蔵機システム（据置型電化製品に内蔵）、非常時電力供給システム等に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であることを特徴とするリチウム二次電池。
- 5
2. 金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、放電電流400mA、上限電圧4.2V、下限電圧2.5Vで5サイクルの充放電で行った後の放電容量を100%としたとき、前記充放電を200サイクル行った後の放電容量が前記100%に対して85%以上であることを特徴とするリチウム二次電池。
- 10
3. 金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解液とを有するリチウム二次電池であって、前記負極及び正極の少なくとも1つの集電体は前記負極活物質又は正極活物質が形成される表面に前記負極又は正極を構成する金属からなる棒状の金属層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。
- 15
- 20
4. 金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池であって、前記負極活物質は鱗片状黒鉛又は塊状非晶質炭素粉と金属粉とを有することを特徴とするリチウム二次電池。
- 25
5. 金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えた

リチウム二次電池であって、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体は冷間圧延されたままの金属薄板からなることを特徴とするリチウム二次電池。

6. 前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体はその表面に該集電体のベース金属より硬さの大きい金属層を有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

7. 前記負極活物質及び正極活物質の少なくとも一方は黒鉛を有し、該黒鉛は菱面体結晶が 20 重量%以下及び六方晶結晶が 80 重量%以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

8. 金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体表面に各々の前記活物質を形成する前に、前記集電体表面にひげ状の酸化物からなる酸化層を形成後、該酸化層を還元する処理する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池の製造法。

9. 前記還元する処理を施した後、該還元されたその表面に前記活物質を形成させる前に前記集電体の金属より硬い金属の皮膜を形成する工程を有する請求項 8 に記載のリチウム二次電池の製造法。

10. 金属薄板からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法において、前記負極及び正極の少なくとも一方の金属薄板からなる集電体を冷間圧延によって所望の厚さに加工した後、該加工した表面を粗面化してその表面に前記活物質を形成する工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造法。

11. 金属板表面に無機粉末と樹脂との混合物からなる薄層が形成されている複合部材において、前記金属板表面の前記薄層が形成されている面に前記金属板の金属からなる棒状の金属層が形成されていることを特徴とする複合部材。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

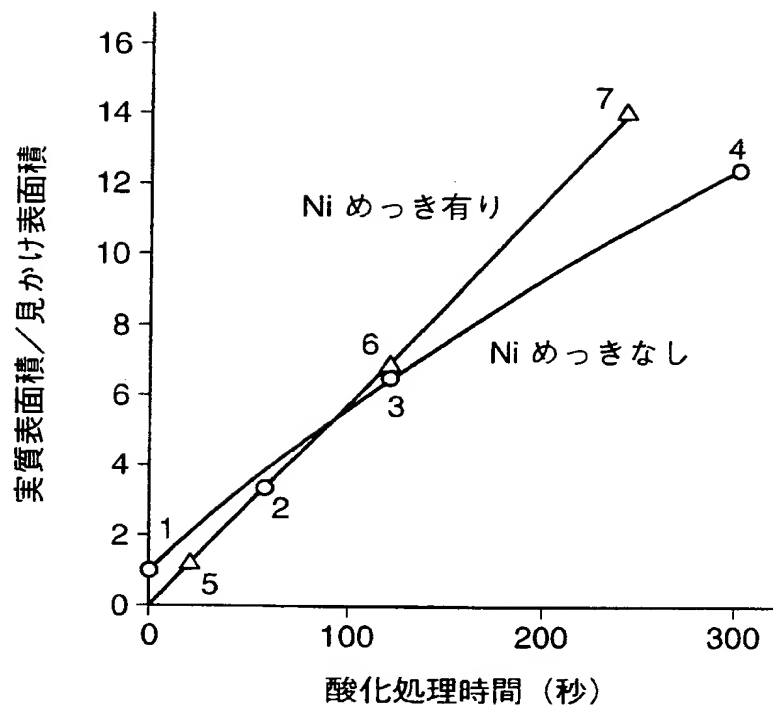
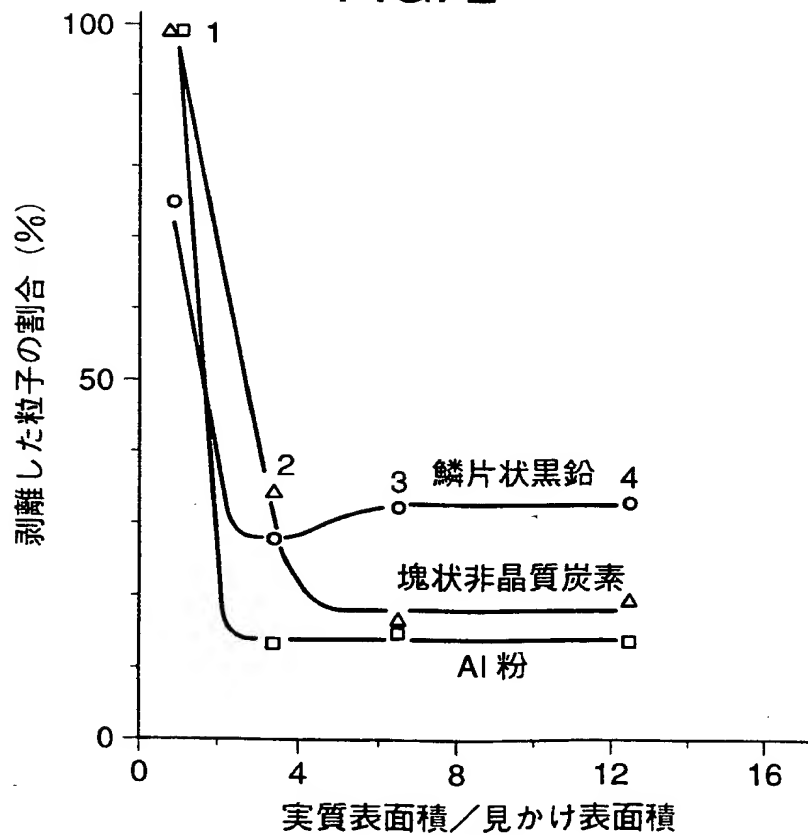
1/6  
FIG. 1

FIG. 2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2/6

FIG. 3

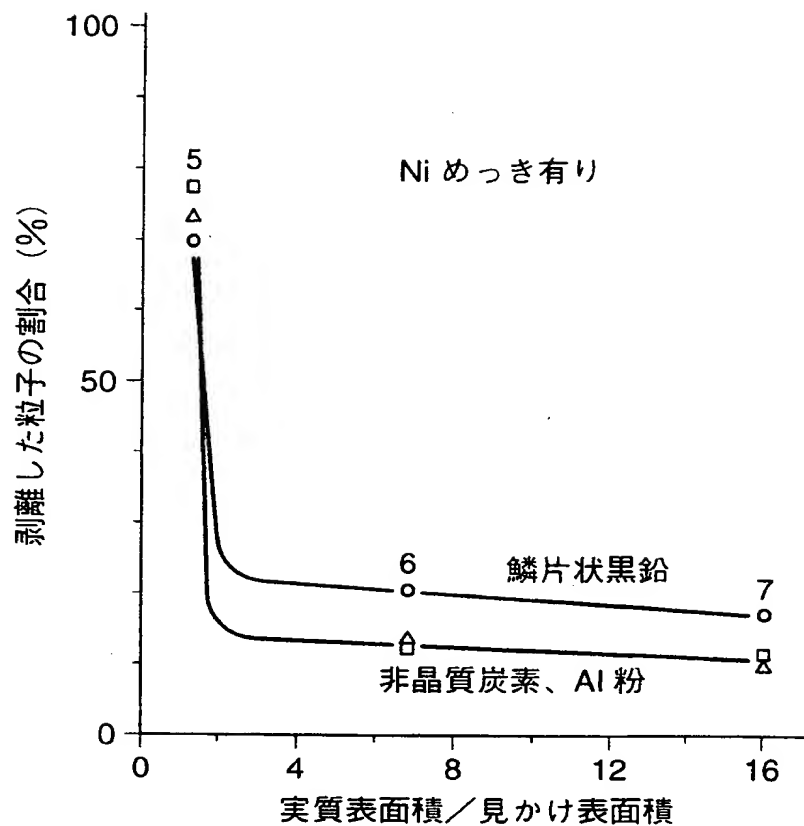
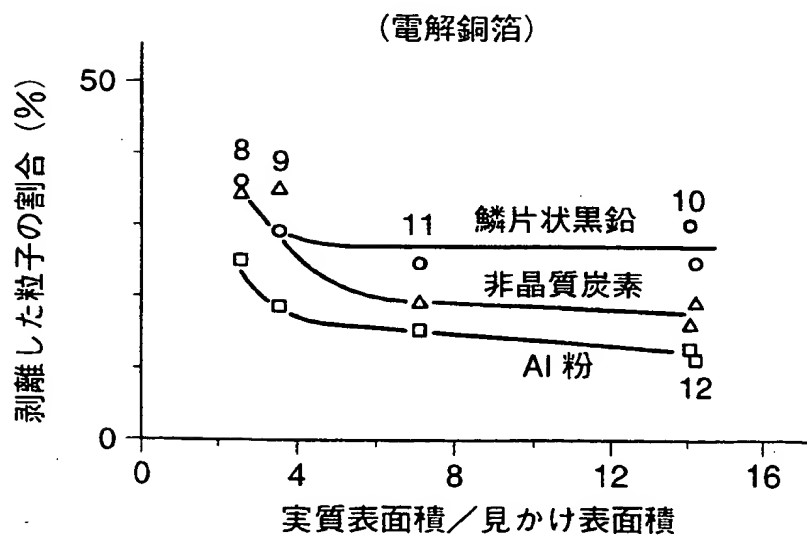


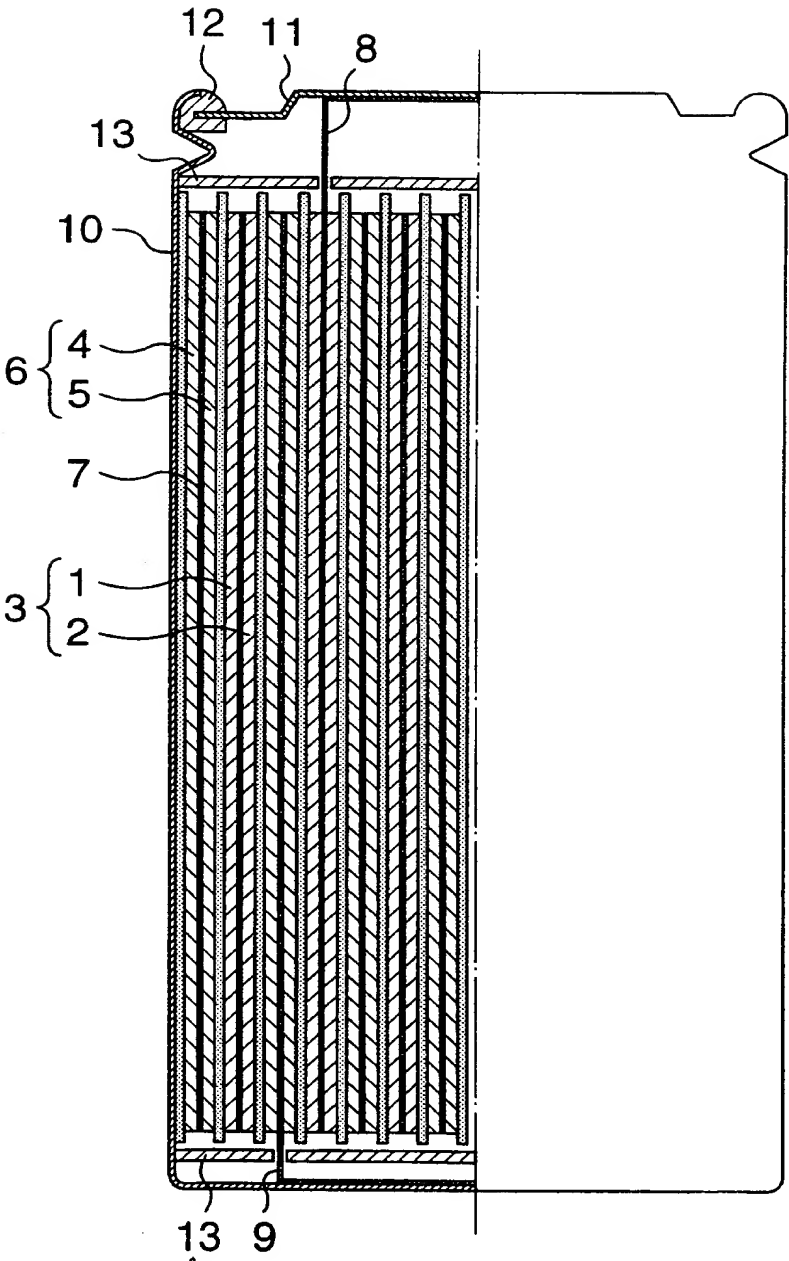
FIG. 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



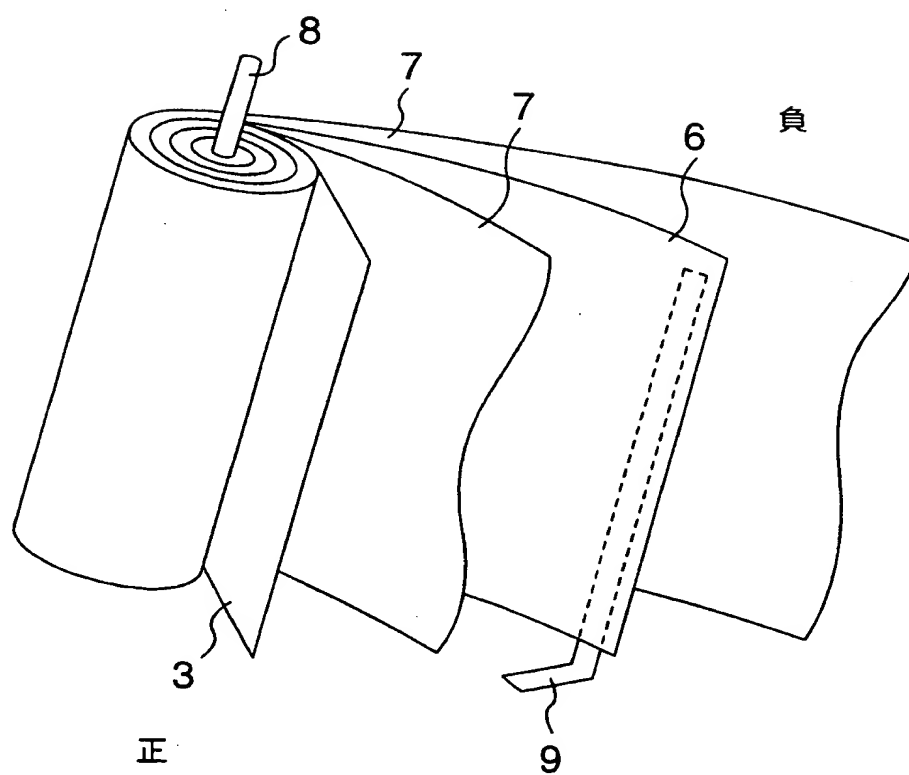
FIG. 5



THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/6

FIG. 6



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5/6

FIG. 7

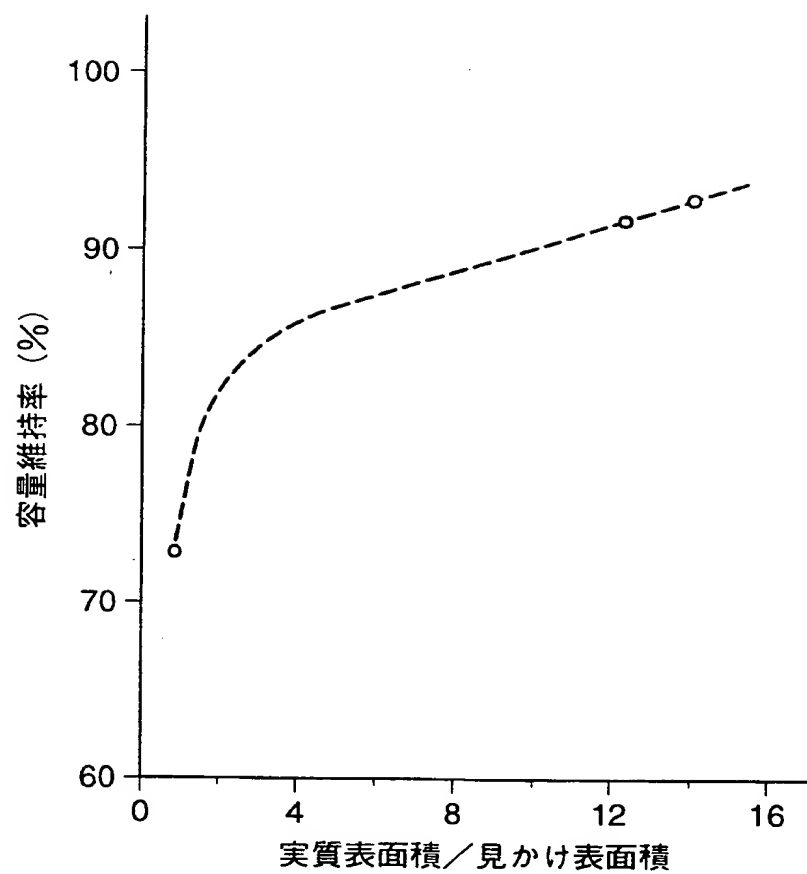
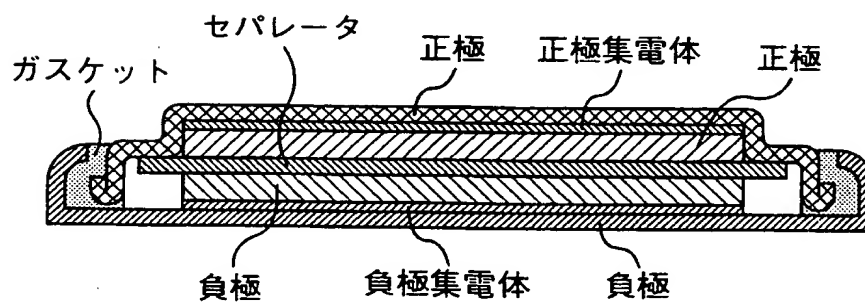


FIG. 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)

6/6

FIG. 9

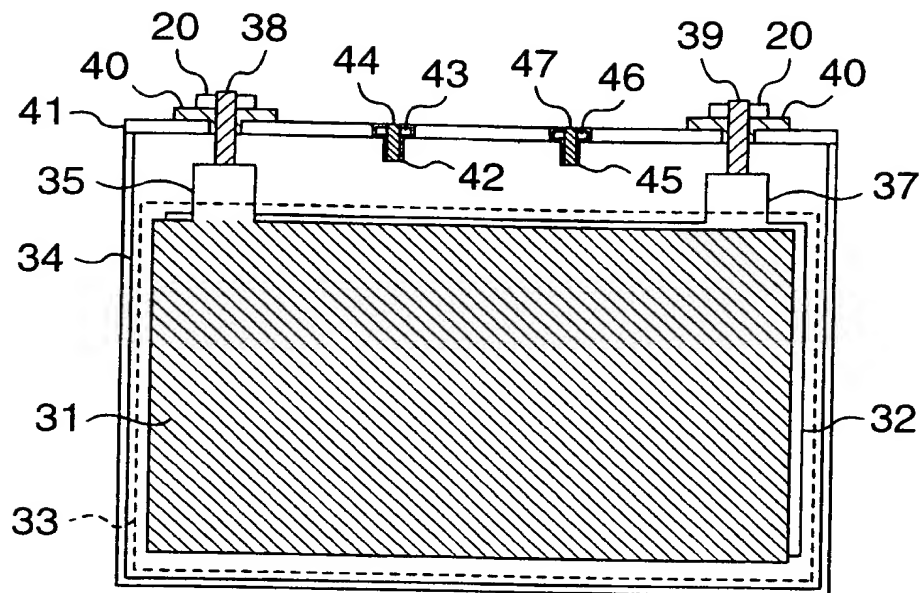
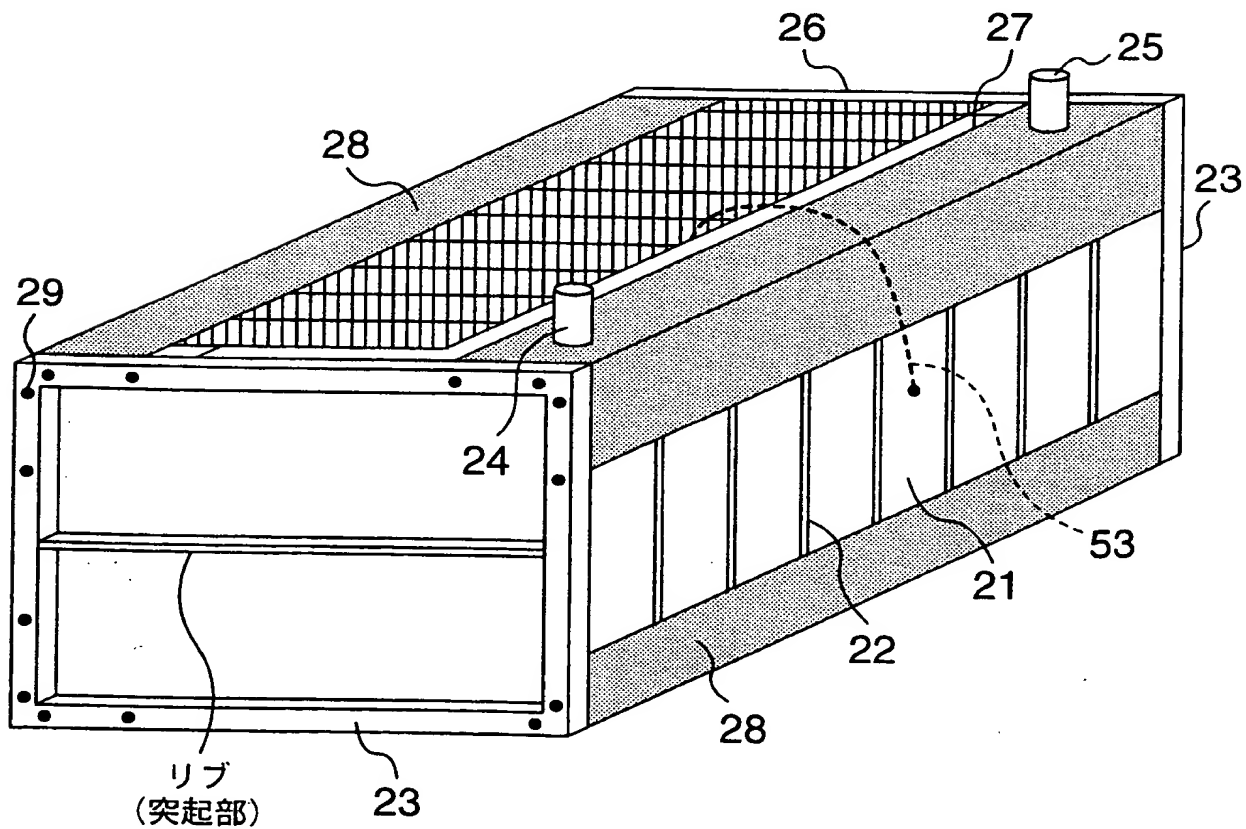


FIG. 10



THIS PAGE BLANK (USPTO)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02145

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01M4/66, H01M4/70, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M4/66, H01M4/70, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1995-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 5-182670, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 July, 1993 (23. 07. 93), Page 2, column 1, lines 2 to 8 ; column 2, lines 4 to 11 ; page 3, column 3, line 10 to column 4, line 3 (Family: none)	1 7
X Y	JP, 9-22699, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21. 01. 97), Page 3, column 4, lines 41 to 47 ; page 4, column 5, line 41 to column 6, line 2 (Family: none)	1 7
X Y	JP, 9-161806, A (Hitachi, Ltd.), 20 June, 1997 (20. 06. 97), Page 2, column 1, line 34 to 45 ; page 6, column 9, line 45 to page 7, column 11, line 6 ; page 9 ; Fig. 5 (Family: none)	2 7
EX	JP, 11-167922, A (Mitsubishi Materials Corp.), 22 June, 1999 (22. 06. 99), Page 2, column 1, lines 11 to 14 ; page 3, column 3, line 5 to column 4, line 5 (Family: none)	3, 8, 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 July, 1999 (24. 07. 99)

Date of mailing of the international search report  
24 August, 1999 (24. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02145

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-265991, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 7 October, 1997 (07. 10. 97), Page 2, column 1, lines 2 to 4 ; page 5, column 7, lines 23 to 26 (Family: none)	3 7
X Y	JP, 6-318454, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 November, 1994 (15. 11. 94), Page 2, column 1, lines 2 to 7 ; column 2, lines 27 to 43 (Family: none)	4 7
X Y	JP, 6-260168, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 16 September, 1994 (16. 09. 94), Page 2, column 1, lines 13 to 29 (Family: none)	5 7
X Y	JP, 7-201332, A (Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.), 4 August, 1995 (04. 08. 95), Page 2, column 1, lines 19 to 47 ; page 3, column 4, lines 7 to 12 (Family: none)	5 7
Y	JP, 8-287910, A (Hitachi, Ltd.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Page 2, column 1, lines 2 to 13 ; page 4, column 5, line 32 to page 5, column 7, line 24 & EP, A, 738018	7
Y	JP, 5-159781, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 June, 1993 (25. 06. 93), Page 2, column 1, lines 2 to 6 (Family: none)	6
Y	JP, 9-259866, A (FDK Corp.), 3 October, 1997 (03. 10. 97), Page 2, column 1, lines 2 to 9 (Family: none)	6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/66 H01M4/70 H01M4/02  
H01M4/58 H01M10/40

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/66 H01M4/70 H01M4/02  
H01M4/58 H01M10/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
日本国実用新案登録公報 1995-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 5-182670, A (三洋電機株式会社), 23, 7 月, 1993 (23. 07. 93)、第2頁、第1欄、第2-8 行、及び、第2欄、第4-11行、及び、第3頁、第3欄、第10 行-第4欄、第3欄 (ファミリーなし)	1 7
X Y	J P, 9-22699, A (東芝電池株式会社), 21, 1月, 1997 (21. 01. 97)、第3頁、第4欄、第41-47 行、及び、第4頁、第5欄、第41行-第6欄、第2行 (ファミリーなし)	1 7
X	J P, 9-161806, A (株式会社日立製作所), 20, 6 月, 1997 (20. 06. 97)、第2頁、第1欄、第34-4	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 07. 99

国際調査報告の発送日

24.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌

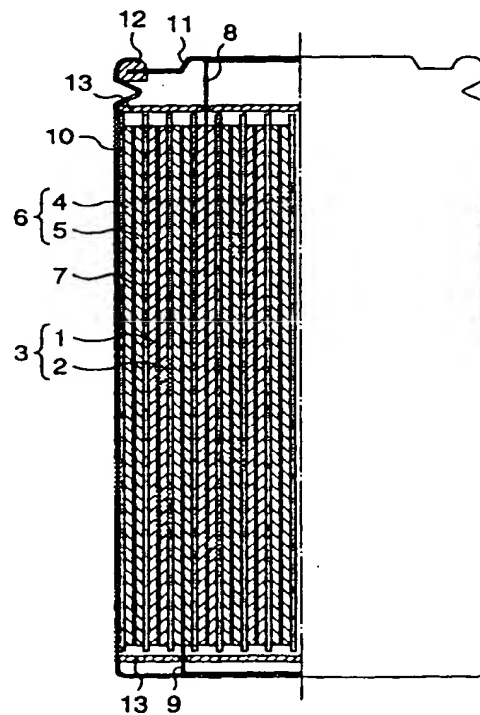
4 X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3476

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	5行、第6頁、第9欄、第45行-第7頁、第11欄、第6行、及び、第9頁、図5 (ファミリーなし)	7
EX	JP, 11-167922, A (三菱マテリアル株式会社), 22, 6月, 1999 (22.06.99)、第2頁、第1欄、第11-14行、及び、第3頁、第3欄、第5行-第4欄、第5行 (ファミリーなし)	3, 8, 10, 11
X Y	JP, 9-265991, A (松下電器産業株式会社), 7, 10月, 1997 (07.10.97)、第2頁、第1欄、第2-4行、及び、第5頁、第7欄、第23-26行 (ファミリーなし)	3 7
X Y	JP, 6-318454, A (松下電器産業株式会社), 15, 11月, 1994 (15.11.94)、第2頁、第1欄、第2-7行、及び、第2欄、第27-43行 (ファミリーなし)	4 7
X Y	JP, 6-260168, A (日本電池株式会社), 16, 9月, 1994 (16.09.94)、第2頁、第1欄、第13-29行 (ファミリーなし)	5 7
X Y	JP, 7-201332, A (日本製箔株式会社), 4, 8月, 1995 (04.08.95)、第2頁、第1欄、第19-47行、及び、第3頁、第4欄、第7-12行 (ファミリーなし)	5 7
Y	JP, 8-287910, A (株式会社日立製作所), 1, 11月, 1996 (01.11.96)、第2頁、第1欄、第2-13行、第4頁、第5欄、第32行-第5頁、第7欄、第24行&EP, A, 738018	7
Y	JP, 5-159781, A (三洋電機株式会社), 25, 6月, 1993 (25.06.93)、第2頁、第1欄、第2-6行 (ファミリーなし)	6
Y	JP, 9-259866, A (富士電気化学株式会社), 3, 10月, 1997 (03.10.97)、第2頁、第1欄、第2-9行 (ファミリーなし)	6

(51) 国際特許分類6 <b>H01M 4/66, 4/70, 4/02, 4/58, 10/40</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO99/56332</b>  (43) 国際公開日 1999年11月4日(04.11.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02145  (22) 国際出願日 1999年4月22日(22.04.99)  (30) 優先権データ 特願平10/114597      1998年4月24日(24.04.98)      JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)(JP/JP) 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 金田潤也(KANEDA, Junya)(JP/JP) 近藤保夫(KONDO, Yasuo)(JP/JP) 板橋武之(ITABASHI, Takeyuki)(JP/JP) 武内滯士(TAKEUTI, Seiji)(JP/JP) 村中 廉(MURANAKA, Yasushi)(JP/JP) 稲垣正寿(INAGAKI, Masahisa)(JP/JP) 青野泰久(AONO, Yasuhisa)(JP/JP) 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki, (JP)		(74) 代理人 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)  (81) 指定国      CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。
(54)Title: <u>LITHIUM SECONDARY CELL</u>  (54)発明の名称    リチウム二次電池  (57) Abstract A lithium secondary cell produced by a method comprising forming copper oxide whiskers on the surface of a copper thin sheet on which negative plate active material is stuck, reducing the whole or part of the copper oxide chemically or electrically, and if necessary plating the copper sheet with nickel so as to form acicular projections on the surface. The lithium secondary cell is immune from the disadvantage that conventional lithium secondary cells deteriorate because of the properties of the copper negative plate collector. Further the lithium secondary cell is excellent in charging/discharging cycle characteristics.		



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**